

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-55431

(P2003-55431A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

| (51) Int.Cl. | 識別記号 | F I | テリトリー(参考) |
|--------------|------|--------------|-------------|
| C 08 G 18/73 | | C 08 G 18/73 | Z 4 J 0 0 2 |
| 18/65 | | 18/65 | Z 4 J 0 3 4 |
| C 08 L 75/04 | | C 08 L 75/04 | 4 J 0 3 8 |
| C 09 D 5/00 | | C 09 D 5/00 | Z 4 J 0 4 0 |
| 175/04 | | 175/04 | |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-248123(P2001-248123)

(22) 出願日 平成13年8月17日 (2001.8.17)

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社

東京都港区芝四丁目1番23号

(72) 発明者 東久保 一郎

神奈川県横浜市港北区綱島東3-5-37

(72) 発明者 森島 剛

神奈川県横浜市戸塚区品濃町562-10-508

(72) 発明者 森川 幸弘

神奈川県横浜市港北区綱島東3-5-37

(74) 代理人 100092314

弁理士 岡▲崎▼ 秀雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ポリウレタン系エマルジョン、並びにこれを用いた水性接着剤及び水性塗料

(57) 【要約】

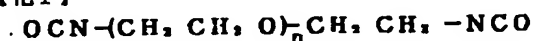
【課題】 水分散が容易な水性ポリウレタン系エマルジョン、並びに様々な基材の接着性と密着性を十分に満足させ、耐久性等に優れた水性接着剤及び水性塗料を提供する。

【解決手段】 数平均分子量500~10,000の高分子ポリオールとカルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物と有機ポリイソシアネートと中和剤と、場合により更に鎮延長剤及び／又は反応停止剤、を反応させて得られるポリウレタン系樹脂の水性エマルジョン、並びにこれを用いた水性接着剤及び水性塗料である。この有機ポリイソシアネートは、特定の親水性ポリオキシアルキレンジイソシアネートを少なくとも含有している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 数平均分子量500～10,000の高分子ポリオールと(B)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物と(C)有機ポリイソシアネートと(D)中和剤とを反応させて得られるポリウレタン系樹脂の水性エマルジョンであって、前記(C)有機ポリイソシアネートが下記式で示される親水性ジイソシアネートを少なくとも含有すること、を特徴とする前記水性エマルジョン。

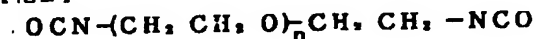
【化1】



(式中、nは1～10である。)

【請求項2】 (A) 数平均分子量500～10,000の高分子ポリオールと(B)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物と(C)有機ポリイソシアネートと(D)中和剤と(E)鎖延長剤及び/又は(F)反応停止剤とを反応させて得られるポリウレタン系樹脂の水性エマルジョンであって、前記(C)有機ポリイソシアネートが下記式で示される親水性ジイソシアネートを少なくとも含有すること、を特徴とする前記水性エマルジョン。

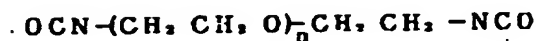
【化2】



(式中、nは1～10である。)

【請求項3】 (C)有機ポリイソシアネートが下記式で示される親水性ジイソシアネートである、請求項1又は2に記載の水性エマルジョン。

【化3】



(式中、nは1～10である。)

【請求項4】 請求項1、2又は3に記載の水性エマルジョンと、ポリイソシアネート硬化剤とを含有すること、を特徴とする水性接着剤。

【請求項5】 請求項1、2又は3に記載の水性エマルジョンを含有すること、を特徴とする水性塗料。

【請求項6】 請求項1、2又は3に記載の水性エマルジョンと、ポリイソシアネート硬化剤とを含有すること、を特徴とする水性塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、親水性ジイソシアネートを用いて得られる水性ポリウレタン系エマルジョン、並びにこれを含有する水性接着剤及び水性塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、接着剤、塗料等の分野では、有機溶剤系のものが主流であったが、大気汚染防止、消防法上の規制、労働衛生等の観点から、水系のものが採用され始めている。この水性の接着剤、塗料用の樹脂としては、ポリエステルベースやポリエーテルベースのポリウレタン系樹脂にカルボン酸塩等の親水性極性基を含有させたもの等が提案されている。特開平5-117358号公報には、分子量が1,500～10,000の両末端水酸基含有ポリエステルジオールと、少なくとも1個のイソシアネート基を有するイソシアネート単量体とから得られる水系ポリウレタン樹脂組成物が開示されている。また、特開平4-68022号公報には、水酸基含有ポリアルキレンオキサイドとポリイソシアネートから得られるポリウレタン樹脂の水性分散体が開示されている。更には、特公平5-86829号公報には、水酸基含有水素添加ポリブタジエンを含有させた水性ポリウレタン樹脂系接着剤が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来公知の技術は、水性エマルジョンを合成する際に、樹脂が水に溶解しているわけではないので、強力に攪拌しないとエマルジョンにならないで相分離し、一部ゲル状の固まりとなり、接着剤や塗料の外観不良の原因となるという問題がある。

【0004】本発明は、水分散が容易な水性ポリウレタン系エマルジョン、並びに様々な基材の接着性及び密着性を十分に満足させ、耐久性等に優れた水性接着剤及び水性塗料を提供することを目的とする。

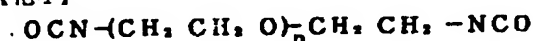
【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は以下の(1)～(6)である。

(1) (A) 数平均分子量500～10,000の高分子ポリオールと(B)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物と(C)有機ポリイソシアネートと

(D)中和剤とを反応させて得られるポリウレタン系樹脂の水性エマルジョンであって、前記(C)有機ポリイソシアネートが下記式で示される親水性ジイソシアネートを少なくとも含有すること、を特徴とする前記水性エマルジョン。

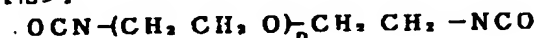
【化4】



(式中、nは1～10である。)

【0006】(2) (A) 数平均分子量500～10,000の高分子ポリオールと(B)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物と(C)有機ポリイソシアネートと(D)中和剤と(E)鎖延長剤及び/又は(F)反応停止剤とを反応させて得られるポリウレタン系樹脂の水性エマルジョンであって、前記(C)有機ポリイソシアネートが下記式で示される親水性ジイソシアネートを少なくとも含有すること、を特徴とする前記水性エマルジョン。

【化5】

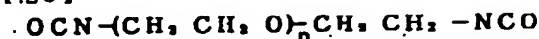


(式中、nは1～10である。)

【0007】(3) (C) 有機ポリイソシアネートが下記式で示される親水性ジイソシアネートである、前記

の各水性エマルジョン。

【化6】



(式中、nは1～10である。)

【0008】(4) 前記の各水性エマルジョンと、ポリイソシアネート硬化剤とを含有すること、を特徴とする水性接着剤。

【0009】(5) 前記の各水性エマルジョンを含有すること、を特徴とする水性塗料。

【0010】(6) 前記の各水性エマルジョンと、ポリイソシアネート硬化剤とを含有すること、を特徴とする水性塗料。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の水性エマルジョンの製造に使用される(A)高分子ポリオールの数平均分子量は500～10,000、好ましくは1,000～5,000である。また、この(A)高分子ポリオールの平均官能基数は2～4が好ましく、2～3が更に好ましい。本発明に使用される(A)高分子ポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、動植物系ポリオールが挙げられる。本発明で好ましい(A)高分子ポリオールは、接着性を重視する場合は、ポリエステルポリオールであり、耐水性を重視する場合は、ポリエーテルポリオールやポリカーボネートポリオールである。これらは単独で用いることができるし、2種以上を混合して用いても良い。

【0012】このポリエステルポリオールとしては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸、 α -ハイドロムコン酸、 β -ハイドロムコン酸、 α -ブチル- α -エチルグルタル酸、 α 、 β -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸、酸エステル又は酸無水物等の1種類以上と、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタン

ジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサ-1, 4-ジオール、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキシドやプロピレンオキシド付加物、ビス(β -ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールアロパン、ペンタエリスリトール等の数平均分子量500未満の低分子ポリオール類の1種類以上との縮重合反応から得られるものが挙げられる。更に、 ϵ -カプロラクトン、アルキル置換 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、アルキル置換 δ -バレロラクトン等の環状エステル(いわゆるラクトン)モノマーの開環重合から得られるラクトン系ポリエステルポリオール等が挙げられる。更に、これらのうち、数平均分子量500未満の低分子ポリオールの一部としてヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、モノエタノールアミン等の低分子ポリアミン類や低分子アミノアルコール類を用いたものであってもよい。この場合は、ポリエステルアミドポリオールが得られることになる。

【0013】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、前述のポリエステルポリオールの合成に用いられる低分子ポリオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等の低分子ポリアミン類等のような活性水素基を2個以上、好ましくは2~3個有する化合物を出発原料として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のようなアルキレンオキシド類、メチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、フェニルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテルモノマーの単品又は2種以上の混合物を公知の方法により付加重合させて得られるものが挙げられる。

【0014】ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、前述のポリエステルポリオールの合成に使用される低分子ポリオール類の1種類以上と、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等との脱アルコール反応や脱フェノール反応から得られるものが挙げられる。なお、前述のポリエステルポリオールとポリカーボネートポリオールとのエステル交換品も好適に使用できる。

【0015】ポリエーテルエステルポリオールとしては、例えば、前述のポリエーテルポリオールと前述のポリエステルポリオールの合成に用いられるジカルボン酸等とから得られるコポリオールが挙げられる。また、前

述のポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオールと、エポキシドや環状エーテルとの反応で得られるものが挙げられる。

【0016】ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、水酸基を2個以上有するポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソブレン、水素添加ポリイソブレンが挙げられる。

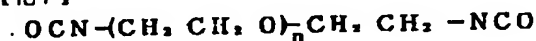
【0017】動植物系ポリオールとしては、例えば、ヒマシ油系ポリオール、絹フィブリンが挙げられる。

【0018】また、数平均分子量が500~10,000で1分子中に活性水素基を平均2個以上有するものであれば、ダイマー酸系ポリオール、水素添加ダイマー酸系ポリオールの他に、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ロジン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルアルコール等の活性水素基含有樹脂も使用できる。

【0019】本発明に使用される(B)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物としては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、ポリアミンと酸無水物との反応生成物、ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸へのラクトン付加物、これらの2種以上の混合物が挙げられる。本発明で好ましい(B)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物は、ジメチロールプロピオン酸とジメチロールブタン酸である。

【0020】本発明に使用される(C)有機ポリイソシアネートは、下記式で示される直鎖状の親水性ジイソシアネートを少なくとも含有するものであり、下記式において $n=1\sim10$ であり、 $n=1\sim8$ 、更に $n=2$ が好ましい。 n が10を超えると接着剤としての耐水性に劣る。本発明においては、(C)有機ポリイソシアネートが下記式で示される親水性ジイソシアネートのみからなるのが好ましい。この親水性ジイソシアネートとしては、具体的には例えば、トリエチレングリコールジイソシアネート、オクタエチレングリコールジイソシアネートが好適に挙げられる。

【化7】



(式中、 n は1~10である。)

前記式で示される親水性ジイソシアネートに併用できる

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（以後、HDIと略称する）、リンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートが挙げられる。更には、これらのウレタン変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等のイソシアネート変性体も使用できる。これらは単独でも用いることができるし、2種以上を混合して用いても良い。

【0021】本発明に使用される(D)中和剤としては、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、イソホロンジアミン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの無機アルカリ類等の、カルボキシル基を中和するための化合物が挙げられる。乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、熱によって容易に解離して揮発性の高い、有機アミン類、特に、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン等が好ましい。また、これら中和剤は、それぞれ単独又は2種以上の混合物でも使用することができる。

【0022】(D)中和剤は、ポリウレタン系樹脂分子中に導入されたカルボキシル基と塩を形成することになる。カルボン酸塩基の導入量は、ポリウレタン系樹脂中に0.05~1.5mmol/g、更に0.1~1.3mmol/gであることが好ましい。カルボン酸塩基の導入量が下限未満の場合は、ポリウレタン系樹脂が充分に水中に分散しない。上限を越える場合は、乾燥後のポ

リウレタン系樹脂の耐水性が不足する。なお、水性エマルジョンのpHは7.5~10.5が好ましく、8~10が更に好ましい。pHが7.5を下回る場合、ポリウレタン系樹脂の水分散性が不十分となる。また、pHが10.5を越える場合は、経時で樹脂分子の切断が起こる場合がある。

【0023】なお、本発明におけるポリウレタン系樹脂は、水分散能を持たせるために、親水基としてカルボン酸塩基を分子鎖中に導入しているが、必要に応じて更に、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩等のカルボン酸塩以外のアニオン性極性基、4級アンモニウム塩等のカチオン性極性基、ノニオン性極性基を有するポリオールを導入してもよい。

【0024】本発明においてポリウレタン系樹脂を合成する際に、必要に応じて、(E)鎖延長剤及び/又は(F)反応停止剤をそれぞれ1種又は2種以上併用できる。(E)鎖延長剤としては、例えば、前述のポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールの合成に用いられる低分子ポリオール類、低分子ポリアミン類や、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジプロパノールアミン等のアミノアルコール類が挙げられる。本発明で好ましい(E)鎖延長剤は、炭素数2~15の、脂肪族ポリオール、脂環族ポリオール、脂肪族ポリアミン及び脂環族ポリアミンである。(F)反応停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-エチルヘキサノール等のモノアルコール類、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミンや、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン等のモノアミン類が挙げられ、場合によっては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミノアルコール類も反応停止剤となりうる。また、フェニルイソシアネート、ブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート等のようなモノイソシアネート類も反応停止剤として使用できる。本発明で好ましい

(F)反応停止剤は、アミノアルコール類である。

【0025】本発明におけるポリウレタン系樹脂の製造方法としては、前記各原料を活性水素(基)過剰の条件下で一括仕込み、反応させる一括仕込み法や、活性水素基含有化合物と有機ポリイソシアネートとをイソシアネート基過剰で反応させて、イソシアネート基末端プレポリマーを合成しておき、その後、活性水素基含有化合物、特に鎖延長剤を反応させるプレポリマー法等、公知の方法にて合成できる。また、ポリウレタン系樹脂を水と相溶する有機溶剤中で反応後、水を添加し、その後、有機溶剤を取り除く方法や、溶剤を使用しないで樹脂を合成し、強制的に水に分散や溶解させる方法でも得られる。なお、ポリウレタン系樹脂中に導入されたカルボキシル基と(D)中和剤との塩形成時期は、ウレタン化反応の前であっても後であってもよい。

【0026】一括仕込み法の場合、イソシアネート基/活性水素(基)のモル比は、 $0.5 \leq \text{イソシアネート基/活性水素(基)} < 1$ 、更に $0.8 \leq \text{イソシアネート基/活性水素(基)} < 1$ であることが好ましい。イソシアネート基/活性水素(基)のモル比が0.5未満の場合は、ポリウレタン系樹脂の分子量が小さくなりすぎるため、耐久性に欠ける。モル比が1以上の場合は、樹脂を合成する際にゲル化が起こりやすくなる。

【0027】プレポリマー法の場合、イソシアネート基末端プレポリマー合成時のイソシアネート基/活性水素(基)のモル比は、 $1.1 \sim 5.0$ 、更に $1.5 \sim 4.0$ であることが好ましい。イソシアネート基/活性水素(基)のモル比が1.1未満の場合は、プレポリマーの分子量が大きくなりすぎて、その後の反応が進みにくくなる。5.0を超える場合は、接着性に乏しくなる。イソシアネート基末端プレポリマーと活性水素基含有化合物(特に鎖延長剤)とからポリウレタン系樹脂の合成に際しては(全原料をトータルして)、一括仕込み法におけるイソシアネート基/活性水素(基)のモル比と同じである。

【0028】本発明におけるポリウレタン系樹脂のウレタン基濃度とウレア基濃度の総和は $0.8 \sim 4.0 \text{ mmol/g}$ 、更に $1.0 \sim 3.5 \text{ mmol/g}$ であることが好ましい。なお、ウレア基が樹脂分子中に存在しない場合は、ウレタン基濃度が $0.8 \sim 4.0 \text{ mmol/g}$ 、更に $1.0 \sim 3.5 \text{ mmol/g}$ となるのが好ましい。ウレタン基濃度とウレア基濃度の総和が下限未満の場合は、接着強度が不十分となりやすい。また、上限を超える場合は、接着性が不十分となりやすい。

【0029】本発明の水性エマルジョンを製造する際に有機溶剤を用いる場合、使用できる有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、スワゾール(コスモ石油(株)製の芳香族系炭化水素溶剤)、ソルベッソ(エクソン化学(株)製の芳香族系炭化水素溶剤)等の芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、N-メチルピロリドンが挙げられる。これらのうち、アセトン、メチルエチルケトン、イソプロパノールなどの親水性溶剤が好ましい。有機溶剤は単独で又は2種以上を混合して使用することができる。有機溶剤は、分散媒中の残存濃度として好ましくは20質量%以下、更に好ましくは2質量%以下まで最終的には除去される。

【0030】本発明において、イソシアネート基末端プレポリマーやポリウレタン系樹脂を合成する際には、公知のウレタン化触媒を用いることができる。具体的には、ジオクチルチンジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミン等の有機アミンやその塩等が挙げられる。

【0031】本発明において、ウレタン化時の反応温度は、 $10 \sim 100^\circ\text{C}$ 、更に $30 \sim 80^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

【0032】本発明の水性エマルジョンの最低成膜温度(以後、MFTと略称する)は、水性接着剤に用いる場合は 35°C 未満、更に 30°C 以下であることが好ましい。MFTが 35°C 以上の場合は、接着条件によっては均一な接着層を形成しないため、接着強度が不十分となりやすい。また水性塗料に用いる場合は 35°C 以上、更に 40°C 以上であることが好ましい。MFTが 35°C 未満の場合は、インキの耐熱性、耐候性、耐ブロッキング性が不十分となりやすい。なお、MFTとは、エマルジョンの樹脂粒子が毛細管圧で、粒子から膜(フィルム)に変形する温度のことである。MFTより低い温度での成膜を試みても、粉末になるか、膜になっても割れてしまう。本発明におけるMFTの測定方法は、「室井宗一著、高分子ラテックスの化学、高分子刊行会発行(1970)」に記載されている温度勾配板法である。

【0033】本発明の水性エマルジョンにおけるポリウレタン系樹脂の数平均分子量は $5,000 \sim 200,000$ 、特に $10,000 \sim 150,000$ であることが好ましい。ポリウレタン系樹脂の数平均分子量が $5,000$ 未満の場合は、耐久性に乏しくなる。なお、本発明において数平均分子量は、ポリスチレン検量線によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によって測定されるものである。

【0034】本発明の水性エマルジョンの平均粒径は $10 \sim 3,000 \text{ nm}$ 、更に $20 \sim 2,800 \text{ nm}$ であることが好ましい。平均粒径が上限を超える場合は、エマルジョンとして存在できなくなる。なお、この平均粒径とは、動的光散乱法にて測定した値をキュムラント法にて解析した値である。

【0035】本発明の水性エマルジョンの 25°C における粘度は $10 \sim 30,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、更に $20 \sim 25,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。粘度が上限を超える場合は、接着剤や塗料の塗布が困難となりやすい。

【0036】本発明の水性エマルジョンには、必要に応じて、水系システムで慣用される添加剤や助剤を使用できる。例えば、顔料、染料、ブロッキング防止剤、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、触媒等を配合することができる。

【0037】また、本発明のポリウレタン系樹脂の水性エマルジョンは、他樹脂系のエマルジョンをブレンドして使用することもできる。このような他樹脂系のエマルジョンとは、例えば、アクリルエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、ポリオレフィンエマルジョン、ラテックス等である。

【0038】本発明の水性接着剤は、前述の水性エマルジョンを用いたものであり、必要に応じて、顔料や染料、固形分や粘度の調整のための水、表面張力調整のためのイソプロパノールやN-メチルピロリドンのような有機溶剤、ブロッキング防止剤、分散安定剤、揺変剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤、触媒、フィラー、滑剤、帯電防止剤、可塑剤等の添加剤を配合し、ボールミル、サンドグラインドミル等を用いて得ることができる。更に、必要に応じて、接着剤の塗布直前に硬化剤を添加して使用することができる。この硬化剤としては、日本ポリウレタン工業（株）製のアクアネート（登録商標）100、200等のようなポリイソシアネート硬化剤が好適に挙げられる。本発明の水性接着剤の用途は特に限定はないが、ラミネートフィルムの製造に使用するのが最も適している。

【0039】本発明の水性塗料には、前記水性エマルジョンに必要に応じて、水性塗料システムで慣用される添加剤、助剤等を配合することができる。例えば、顔料、溶剤、ブロッキング防止剤、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐熱性向上剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、触媒等である。配合方法としては、攪拌、分散等の公知の方法が採用できる。なお、必要に応じて、使用直前にアクアネート-100（日本ポリウレタン工業（株）製、水分散性ポリイソシアネート）のようなポリイソシアネート硬化剤を添加して使用することもできる。

【0040】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明により、水分散が容易で接着性、密着性、作業性、耐久性、塗膜の外観等に優れた水性ポリウレタン系エマルジョン並びに水性接着剤及び水性塗料を提供することが可能となった。そのため、本発明の水性接着剤は、金属、木工、各種プラスチック等の様々な基材の接着に適用でき、特に水性のラミネート用接着剤として有用である。また、本発明の水性塗料は、金属、木工、各種プラスチック等の様々な基材の塗装に適用できる。

【0041】

【実施例】次に、本発明の実施例及び比較例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるも

のではない。特にことわりのない限り、実施例中の「%」は「質量%」を意味する。

【0042】〔水性ポリウレタン系エマルジョンの製造〕

実施例1

攪拌機、温度計、窒素シール管及び冷却器の付いた容量2Lの反応器に、MEKを100g、ポリオール（1）を345g、DMPAを9.92g仕込み、60℃にて均一に混合した。その後、TEGDIを45.1g、DOTDLを0.08g仕込み、72℃で3時間反応させて、ポリウレタン溶液を得た。このポリウレタン溶液に、IPAを80g、MEKを220g、TEAを3.74g、水を596g仕込んで転相させた後、ロータリーエバポレーターにてMEKとIPAを除去して、水性ポリウレタン系エマルジョンPU-1を得た。PU-1の固形分は40%、粘度は460mPa・s（25℃）、平均粒径は120nm、MFTは0℃未満、数平均分子量は16,000であった。

【0043】実施例2、比較例1

表1に示す配合で、実施例1と同様にして水性ポリウレタン系エマルジョンPU-2及び5を製造した。製造結果を表1に示す。

【0044】実施例3

実施例1と同様な反応器に、アセトンを149g、ポリオール（3）を220g、NPGを5.73g仕込み、40℃にて均一に混合した。その後、TEGDIを116g、DOTDLを0.04g仕込み、60℃で3時間反応させた。次いで、この中に、アセトン177g、DMBA40.9g及びTEA27.9gからなるカルボン酸塩溶液を仕込み、更に60℃で2時間反応させて、イソシアネート基末端プレポリマー溶液を得た。このイソシアネート基末端プレポリマー溶液に、IPA81.5g、IPDA21.1g及びMEA1.71gからなるアミン液を仕込み、1時間アミン延長反応させた。反応終了後、水を572g仕込んで転相させ、次いで、ロータリーエバポレーターにてアセトンとIPAを除去して、水性ポリウレタン系エマルジョンPU-3を得た。PU-3の固形分は40%、粘度は330mPa・s（25℃）、平均粒径は60nm、数平均分子量は31,000であった。

【0045】実施例4、比較例2

表1に示す配合で、実施例3と同様にして水性ポリウレタン系エマルジョンPU-4及び6を製造した。製造結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

| | 実施例 | | | | 比較例 | |
|---|---|--|---|--|---|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 |
| 有機溶剤 (g) MEK 酢酸エチル アセトン IPA | 320 80 | 320 80 | 149 | 151 | 320 80 | 145 |
| 高分子ポリオール (g) ポリオール (1) ポリオール (2) ポリオール (3) ポリオール (4) | 345 | 345 | 220 | 215 | 345 | 276 |
| カルボキシル基含有ジオール (g) DMPA | 9.92 | 9.92 | | | 10.9 | |
| 顔延長剤 (g) NPG | | | 5.73 | | | |
| 有機ポリイソシアネート (g) TEGDI OEGDI HDI | 45.1 | 45.1 | 116 | 147 | 39.7 | 75.5 |
| ウレタン化触媒 (g) DOTDL | 0.08 | 0.08 | 0.04 | 0.08 | 0.08 | 0.07 |
| カルボン酸塩基含有ジオール溶液 (g) アセトン DMBA DMPA TEA | | | 177 40.9 27.9 | 160 14.4 10.9 | | 164 18.5 14 |
| アミン液 (g) IPA IPDA MEA TEA | 3.74 | 3.74 | 81.5 21.1 1.71 | 77.8 21.8 0.82 | 3.89 | 77.2 27.9 1.5 |
| 分散媒 (g) 水 | 596 | 596 | 572 | 589 | 596 | 589 |
| 水性ポリウレタン系エマルジョン ウレタン基+ウレア基濃度 (mmol/g) カルボン酸塩基濃度 (mmol/g) 固形分 (%) 粘度 (mPa・s/25℃) 平均粒径 (nm) MFT (℃) 数平均分子量 | PU-1 1.11 0.1 40 460 120 0未満 16000 | PU-2 1.10 0.1 40 580 110 45 25000 | PU-3 2.85 0.7 40 330 60 23 31000 | PU-4 1.75 0.3 40 6000 40 52 52000 | PU-5 1.10 0.1 40 320 150 0未満 20000 | PU-6 2.24 0.3 40 8000 60 48 63000 |

【0047】実施例1～4、比較例1～2及び表1において、

MEK : メチルエチルケトン

IPA : イソプロパノール

ポリオール (1) : iPA/AA=6/4 (モル比) と EG/NPG=1/9 (モル比) から得られたポリエーテルポリオール

数平均分子量=2,000、平均官能基数=2

なお、iPA:イソフタル酸

AA : アジピン酸

EG : エチレングリコール

NPG:ネオペンチルグリコール

ポリオール (2) : ポリ (オキシテトラメチレン) ポリオール

平均分子量=2,000、平均官能基数=2

ポリオール (3) : iPA/AZA=3/7 (モル比)

とEG/NPG=1/9 (モル比) から得られたポリエーテルポリオール

数平均分子量=2,000、平均官能基数=2

なお、iPA:イソフタル酸

AZA:アゼライン酸

EG : エチレングリコール

NPG:ネオペンチルグリコール

ポリオール (4) : 1,6-ヘキサンジオールとジエチルカーボネートから得られたポリカーボネートポリオール

数平均分子量=2,000、平均官能基数=2

NPG : ネオペンチルグリコール

DMPA : 2,2-ジメチロールプロピオン酸

DMBA : 2,2-ジメチロールブタン酸

TEGDI : トリエチレングリコールジイソシアネート

OEGDI : オクタエチレングリコールジイソシアネート
 HDI : ヘキサメチレンジイソシアネート
 DOTDL : ジオクチルチンジラウレート
 TEA : トリエチルアミン
 IPDA : イソホロンジアミン
 MEA : モノエタノールアミン

【0048】平均粒径測定装置：大塚電子（株）製、電気泳動光散乱計ELS-800

MFT測定装置：

高林理化（株）製、最低成膜温度測定装置

冷媒：エチレングリコール35%水溶液

雰囲気：乾燥空气中

数平均分子量測定装置：東ソー（株）製、HLC-8020

カラム：TSK gel G3000H及び4000H

【0049】〔接着試験〕

実施例5、6、比較例3

表2に示す配合で水性接着剤を調製し、これを用いて製造したラミネートフィルムの接着試験を行った。ラミネ

ートフィルムはポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム／接着剤／ポリプロピレン（PP）フィルムの3層構造である。

【0050】接着試験方法

配合した水性接着剤、PETフィルム、PPフィルムをドライラミネータにセットした。水性接着剤をグラビアロールにて、PETフィルムのコロナ処理面に、塗布量がドライで3.5g/m²になるように塗布した。接着剤を塗布した後、各々100℃の乾燥炉を通過させた後、100℃×0.3MPaの貼り合わせロールにて、PPフィルムのコロナ処理面と貼り合わせた。なお、フィルム速度は50m/分である。ラミネート後40℃で3日間養生して、ラミネートフィルムを得た。このラミネートフィルムの外観を観察した。また、このラミネートフィルムを15mm幅にカットし、引張速度：300mm/分、測定雰囲気：25℃×50%RHにてT型剥離試験を行った。結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

| | 実 施 例 | | 比 較 例 |
|----------------------|-------|------|-------|
| | 5 | 6 | 3 |
| 水性接着剤の組成 | | | |
| 水性ポリウレタン系エマルジョン (g) | 100 | 100 | 100 |
| PU-1 | | | |
| PU-3 | | | |
| PU-5 | | | |
| 希釈剤 (g) | | | |
| 水 | 50.4 | 73.5 | 50.4 |
| IPA | 27.6 | | 27.6 |
| ポリイソシアネート硬化剤 (g) | | | |
| アクアネート-100 | 6 | 4.5 | 6 |
| ラミネートフィルムの外観 | ○ | ○ | × |
| 接着強度 (N/cm) | | | |
| PET/PP ¹⁾ | 7.3 | 6.1 | 6.5 |

注1) PETフィルムが材料破壊。

【0052】実施例5、6、比較例3及び表2において、

PETフィルム：E-5100（東洋紡（株）製）

PPフィルム：RXC-11（東セロ（株）製）

外観：ラミネートフィルムの外観を目視により観察した。

評価基準

○：均一でクリアである。

×：ゲル状の固まりが見られ、ユズ肌になり不均一である。

【0053】〔塗膜試験〕

実施例7～9、比較例4

表3に示す配合で水性クリア塗料を調製し、これを用いて、ポリプロピレン板にバーコーターで乾燥塗膜30～40μmになるように塗装した後、80℃で20分間乾燥を行い、さらに室温で5時間放置して、塗膜を形成した。

【0054】塗膜性能試験方法

実施例7、8、9及び比較例4における塗膜の外観、密着性、柔軟性を評価した。密着性は、JIS K-5400の基盤目テープ法に準じて測定した。柔軟性は、温冷繰返し試験にて評価した。結果を表3に示す。

外観：塗膜の外観を目視により観察した。

評価基準

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.